

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/004460 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 43/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006886

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juni 2003 (30.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 30 803.9 8. Juli 2002 (08.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMMERMAN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppenheim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8, 67251 Freinsheim (DE). SCHÖFL, Ulrich [DE/DE]; Luftschiffing 22c, 68782 Brühl (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, 67161 Gönheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Str. 30,

76829 Godramstein (DE). HENNINGSEN, Michael [DE/DE]; Tulpenstr. 7, 67227 Frankenthal (DE). GOLD, Randall, Even [US/DE]; Birkenweg 3, 67283 Obrigheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

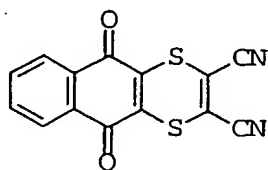
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

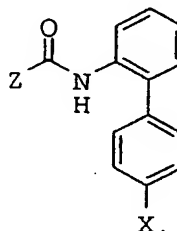
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DITHIANON-BASED FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF BASIS VON DITHIANON



(I)



(II)

(57) **Abstract:** The invention relates to fungicidal mixtures that contain A) the compound of formula (I), and B) a biphenylamide of formula (II), wherein Z represents a pyridyl ring or five-membered heteroaryl ring that contains, in addition to carbon atoms, one or two nitrogen atoms or one nitrogen atom and one oxygen or sulfur atom, whereby Z carries one to three substituents that are equal or different and that are selected from the group of halogen, methyl or trifluoromethyl, and X represents halogen, in a synergistically effective amount. The invention also relates to a method for controlling parasitic fungi using mixtures of the compounds (I) and (II) and the use of compounds (I) and (II) in the production of such mixtures.

(57) **Zusammenfassung:** Fungizide Mischungen, enthaltend A) die Verbindung der Formel (I) und B) ein Biphenylamid der Formel (II), in der Z für einen Pyridyl- oder fünfgliedrigen Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält, wobei Z einen bis drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl oder Trifluormethyl trägt, und X für Halogen steht, in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen (I) und (II) und die Verwendung der Verbindungen (I) und (II) zur Herstellung derartiger Mischungen.

WO 2004/004460 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

BEST AVAILABLE COPY

Fungizide Mischungen auf Basis von Dithianon

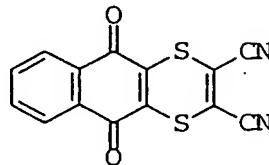
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) die Verbindung der Formel I

10

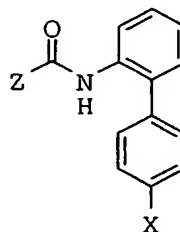


I

15 und

B) ein Biphenylamid der Formel II,

20



II

25 in der Z für einen Pyridyl- oder fünfgliedrigeren Heteroaryling steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält,

30 wobei Z einen bis drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl oder Trifluormethyl trägt, und X für Halogen steht, in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von
35 Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Im Hinblick auf eine gewünschte Senkung der Aufwandmengen und
40 einer Verbreiterung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

45

Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer

2

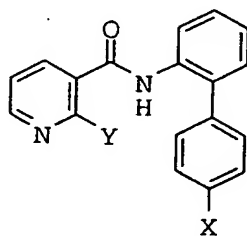
oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

- 5 Üblicherweise kommen Mischungen der Verbindung I mit einem Biphenylamid II zur Anwendung. Unter Umständen können jedoch Mischungen der Verbindung I mit zwei oder mehreren Biphenylamiden II vorteilhaft sein.
- 10 Die Verbindung der Formel I (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in DE-AS 1 060 655 und GB-A 857 383 beschrieben.

Die Biphenylamide der Formel II, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind ebenfalls aus der Literatur bekannt [vgl. EP-A 545 099].

Bei den in Formel II angegebenen Definitionen bedeutet Halogen Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor und Chlor.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen betrifft Formel II insbesondere Verbindungen, in denen Z einen substituierten, insbesondere in 2-Stellung substituierten 3-Pyridylring darstellt. Diese Verbindungen entsprechen Formel
- 25 IIA, in der X für Halogen und Y für Trifluormethyl oder Halogen steht:



IIA

- Verbindungen der Formel IIA sind bevorzugt, in denen X und Y
- 35 gleich oder verschieden sind und Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor, bedeuten.

Insbesondere kommen folgende Verbindungen der Formel IIA für die erfindungsgemäßen Mischungen in Betracht:

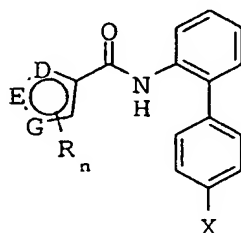
Verbindung Nr.	Y	X
II-1	Cl	Cl
II-2	Cl	F
II-3	F	Cl
45 II-4	F	F

3

Verbindung Nr.	Y	X
II-5	CF ₃	Cl
II-6	CF ₃	F

5 Besonders bevorzugt sind Mischungen von Dithianon I mit der Verbindung II-1 (vorgeschlagener common name: Boscalid).

In einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen steht Formel II für Biphenylamide, in denen Z für einen fünf-
 10 derigen Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält und der einen, zwei oder drei Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl und Trifluormethyl trägt. Diese Verbindungen entsprechen Formel IIB, in der die Va-
 15 riablen die folgende Bedeutung haben:



IIB

20

D Kohlenstoff oder Schwefel;

25 E Kohlenstoff oder Stickstoff;

G Sauerstoff, Kohlenstoff oder Stickstoff bedeutet; mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Variablen D, E, G ungleich Kohlenstoff ist;

30

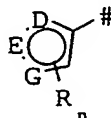
R Halogen, Methyl und Halogenmethyl, insbesondere Trifluormethyl;

n 1, 2 oder 3, wobei die Gruppen R verschieden sein können,
 35 wenn n größer als 1 ist.

Verbindungen der Formel IIB, ihre Herstellung und ihre fungizide Aktivität sind aus der Literatur bekannt (vgl.: WO-A 01/42223; DE-A 198 40 322; JP-A 07/145 156; JP-A 2001/302 605).

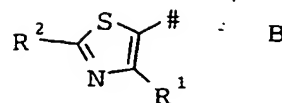
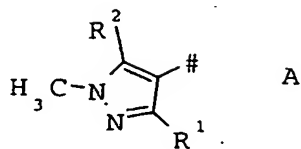
40

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel IIB, in denen die Gruppe



45

wobei # die Bindung zu der Carbonylgruppe bedeutet, für eine der folgenden Gruppen A oder B steht,



5

in der R¹ und R² folgende Bedeutung haben:

R¹ Wasserstoff, Methyl oder Trifluormethyl; und

10 R² Wasserstoff, Methyl oder Halogen.

Neben den Verbindungen der Formel IIA kommen insbesondere folgende Verbindungen II für die erfindungsgemäßen Mischungen in Betracht:

15

Verbindung Nr.	Z	R ¹	R ²	X
II-7	A	CF ₃	H	Cl
II-8	A	CF ₃	H	F
II-9	A	CH ₃	F	Cl
20 II-10	A	CH ₃	F	F
II-11	B	CF ₃	H	Cl
II-12	B	CF ₃	H	F
II-13	B	CF ₃	CH ₃	Cl
25 II-14	B	CF ₃	CH ₃	F

Die Verbindungen II sind wegen ihres basischen Charakters in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metall-

30

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und Salpetersäure.

35

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyanensäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, 40 Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder ver- 45 zweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen),

5

wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc., in Betracht.

- 5 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in
- 10 Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die
- 15 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinttiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

- 20 Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und
- 25 *Basidiomyceten*, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

- Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-
- 30 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

- Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden
- 35 pflanzenpathogenen Pilze: *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln,
- 40 *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- 45 *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen, *Plasmopara*

6

viticola an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar,
5 beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung
10 auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:50, vorzugsweise 50:1 bis 1:50, insbesondere 10:1 bis 1:10 angewandt.

15

Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

20 Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen II bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200 g/ha.

25 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.
30

35

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen,
40 Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der
45 erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

- 5 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-
10 und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder
15 Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in
20 Betracht.

- Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt
25 stellt werden.

- Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- 30 Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid,
35 gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- 40 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

8

Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge
5 der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten,
10 ten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- 15 II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1
20 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1
25 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 30 V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines
35 Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92
40 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;

IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen läßt sich durch folgende Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel: Wirksamkeit gegen die Dürrefleckenkrankheit der Tomate verursacht durch *Alternaria solani*

Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenaufschwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von $0,17 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

45

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

10

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

5

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

10

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

15 Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

20

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

25

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

30

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	(82 % Befall)	0
2	I (Dithianon)	63 31 16 8	63 27 0 0
3	II-1 (Boscalid)	63 31 16 8	88 82 76 63
4	II-2	63 31 16 8	88 27 39 27

11

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

	Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5	5	I + II-1 63 + 8 ppm 8 : 1	100	87
	6	I + II-1 31 + 31 ppm 1 : 1	100	87
10	7	I + II-1 16 + 16 ppm 1 : 1	100	76
	8	I + II-1 8 + 8 ppm 1 : 1	100	63
15	9	I + II-1 8 + 63 ppm 1 : 8	99	88
	10	I + II-2 63 + 8 ppm 8 : 1	100	73
20	11	I + II-2 31 + 31 ppm 1 : 1	99	46
	12	I + II-2 16 + 16 ppm 1 : 1	99	39
25	13	I + II-2 8 + 8 ppm 1 : 1	100	27
30	14	I + II-2 8 + 63 ppm 1 : 8	100	88

*) berechneter Wirkungsgrad nach der Cölby-Formel

35 Aus den Ergebnissen des Versuchs geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

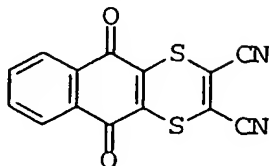
40

45

Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

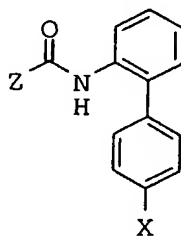
A) die Verbindung der Formel I



I

und

B) ein Biphenylamid der Formel II,



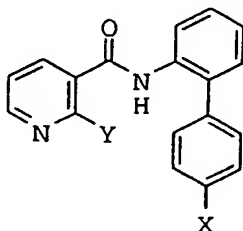
II

in der Z für einen Pyridyl- oder fünfgliedrigeren Heteroarylring steht, der neben Kohlenstoffatomen ein oder zwei Stickstoffatome oder ein Stickstoffatom und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthält,

wobei Z einen bis drei gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, Methyl oder Trifluormethyl trägt, und X für Halogen steht,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Biphenylamid II eine Verbindung der Formel IIA.

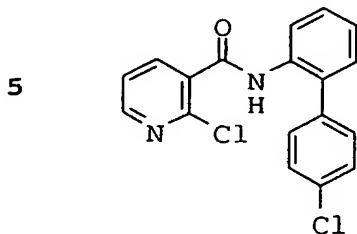


IIA

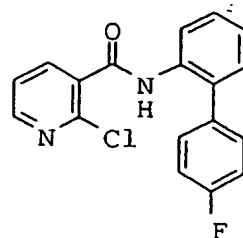
in der X Halogen und Y Halogen oder Trifluormethyl bedeutet.

13

3. Fungizide Mischungen nach Anspruch 1, enthaltend als Biphenylamid II die Verbindung II-1 oder II-2.



II-1



II-2

10

4. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I zu der Verbindung II 100:1 bis 1:10 ist.
- 15 5. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2.
6. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der Verbindung der Formel I und einer Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 20
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 2000 g/ha der Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 25
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 500 g/ha mindestens einer Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 30
9. Verwendung der Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1.
- 35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N43/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 976 296 A (ALBERT VAN SCHOOR) 21 March 1961 (1961-03-21) & GB 857 383 A 29 December 1960 (1960-12-29) cited in the application ----	
A	DE 10 60 655 B (E. MERCK AG) 2 July 1959 (1959-07-02) cited in the application ----	
A	US 5 330 995 A (KARL EICKEN) 19 July 1994 (1994-07-19) & EP 0 545 099 A 9 June 1993 (1993-06-09) cited in the application ----	
A	WO 01 42223 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 14 June 2001 (2001-06-14) cited in the application ----	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2003

Date of mailing of the international search report

15/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fort, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06886

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 369 093 B1 (HANZ-LUDWIG ELBE) 9 April 2002 (2002-04-09) & DE 198 40 322 A 9 March 2000 (2000-03-09) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06886

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2976296	A	21-03-1961	DE 1060655 B	02-07-1959
			AT 206220 B	10-11-1959
			CH 351791 A	31-01-1961
			DK 88444 C	25-01-1960
			FR 1240517 A	09-09-1960
			GB 857383 A	29-12-1960
<hr/>				
DE 1060655	B	02-07-1959	DE 1133177 B	12-07-1962
			AT 206220 B	10-11-1959
			CH 351791 A	31-01-1961
			DK 88444 C	25-01-1960
			FR 1240517 A	09-09-1960
			GB 857383 A	29-12-1960
			US 2976296 A	21-03-1961
			BE 577776 A	
			FR 1271482 A	15-09-1961
			GB 895508 A	02-05-1962
			NL 238166 A	
			US 3000780 A	19-09-1961
<hr/>				
US 5330995	A	19-07-1994	AT 149487 T	15-03-1997
			AU 656243 B2	27-01-1995
			AU 2855492 A	27-05-1993
			CA 2081935 A1	23-05-1993
			CZ 9203448 A3	13-10-1993
			CZ 289478 B6	16-01-2002
			DE 59208113 D1	10-04-1997
			DK 545099 T3	24-03-1997
			EP 0545099 A2	09-06-1993
			ES 2098421 T3	01-05-1997
			GR 3023336 T3	29-08-1997
			HU 62861 A2	28-06-1993
			IL 103614 A	24-09-1998
			JP 3202079 B2	27-08-2001
			JP 5221994 A	31-08-1993
			JP 2001253802 A	18-09-2001
			JP 2001316210 A	13-11-2001
			KR 267518 B1	16-10-2000
			NZ 245194 A	27-02-1996
			PL 296677 A1	18-10-1993
			SK 344892 A3	08-03-1995
			US 5480897 A	02-01-1996
			US 5556988 A	17-09-1996
			US 5589493 A	31-12-1996
			ZA 9208977 A	19-05-1994
<hr/>				
WO 0142223	A	14-06-2001	AU 1856901 A	18-06-2001
			BR 0016203 A	13-08-2002
			CA 2382921 A1	14-06-2001
			CN 1382127 T	27-11-2002
			CZ 20021890 A3	14-08-2002
			WO 0142223 A1	14-06-2001
			EP 1235811 A1	04-09-2002
			HU 0203624 A2	28-02-2003
			JP 2003516395 T	13-05-2003
<hr/>				
US 6369093	B1	09-04-2002	DE 19840322 A1	09-03-2000
			AU 5970399 A	27-03-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/06886

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6369093	B1	BR 9913383 A	22-05-2001
		CN 1356985 T	03-07-2002
		WO 0014071 A2	16-03-2000
		EP 1161420 A2	12-12-2001
		JP 2002524449 T	06-08-2002
		PL 346867 A1	11-03-2002
		ZA 200101171 A	12-02-2002
<hr/>			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N43/32

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	US 2 976 296 A (ALBERT VAN SCHOOR) 21. März 1961 (1961-03-21) & GB 857 383 A 29. Dezember 1960 (1960-12-29) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	DE 10 60 655 B (E. MERCK AG) 2. Juli 1959 (1959-07-02) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	US 5 330 995 A (KARL EICKEN) 19. Juli 1994 (1994-07-19) & EP 0 545 099 A 9. Juni 1993 (1993-06-09) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	WO 01 42223 A (SYNGENTA PARTICIPATIONS AG) 14. Juni 2001 (2001-06-14) in der Anmeldung erwähnt ---	
-/--		

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/09/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fort, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/06886

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>US 6 369 093 B1 (HANZ-LUDWIG ELBE) 9. April 2002 (2002-04-09) & DE 198 40 322 A 9. März 2000 (2000-03-09) in der Anmeldung erwähnt -----</p>	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/06886

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2976296	A	21-03-1961	DE 1060655 B	02-07-1959
			AT 206220 B	10-11-1959
			CH 351791 A	31-01-1961
			DK 88444 C	25-01-1960
			FR 1240517 A	09-09-1960
			GB 857383 A	29-12-1960
DE 1060655	B	02-07-1959	DE 1133177 B	12-07-1962
			AT 206220 B	10-11-1959
			CH 351791 A	31-01-1961
			DK 88444 C	25-01-1960
			FR 1240517 A	09-09-1960
			GB 857383 A	29-12-1960
			US 2976296 A	21-03-1961
			BE 577776 A	
			FR 1271482 A	15-09-1961
			GB 895508 A	02-05-1962
			NL 238166 A	
			US 3000780 A	19-09-1961
US 5330995	A	19-07-1994	AT 149487 T	15-03-1997
			AU 656243 B2	27-01-1995
			AU 2855492 A	27-05-1993
			CA 2081935 A1	23-05-1993
			CZ 9203448 A3	13-10-1993
			CZ 289478 B6	16-01-2002
			DE 59208113 D1	10-04-1997
			DK 545099 T3	24-03-1997
			EP 0545099 A2	09-06-1993
			ES 2098421 T3	01-05-1997
			GR 3023336 T3	29-08-1997
			HU 62861 A2	28-06-1993
			IL 103614 A	24-09-1998
			JP 3202079 B2	27-08-2001
			JP 5221994 A	31-08-1993
			JP 2001253802 A	18-09-2001
			JP 2001316210 A	13-11-2001
			KR 267518 B1	16-10-2000
			NZ 245194 A	27-02-1996
			PL 296677 A1	18-10-1993
			SK 344892 A3	08-03-1995
			US 5480897 A	02-01-1996
			US 5556988 A	17-09-1996
			US 5589493 A	31-12-1996
			ZA 9208977 A	19-05-1994
WO 0142223	A	14-06-2001	AU 1856901 A	18-06-2001
			BR 0016203 A	13-08-2002
			CA 2382921 A1	14-06-2001
			CN 1382127 T	27-11-2002
			CZ 20021890 A3	14-08-2002
			WO 0142223 A1	14-06-2001
			EP 1235811 A1	04-09-2002
			HU 0203624 A2	28-02-2003
			JP 2003516395 T	13-05-2003
US 6369093	B1	09-04-2002	DE 19840322 A1	09-03-2000
			AU 5970399 A	27-03-2000

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/06886

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6369093	B1	BR 9913383 A	22-05-2001
		CN 1356985 T	03-07-2002
		WO 0014071 A2	16-03-2000
		EP 1161420 A2	12-12-2001
		JP 2002524449 T	06-08-2002
		PL 346867 A1	11-03-2002
		ZA 200101171 A	12-02-2002
<hr/>			